Untersuchungen

über die

Bildung der Chelidonsäure

durch Kondensation von Aceton mit Oxaläther

sowie

Ein Beitrag

zur

Kenntnis der gemischten (fett aromatischen) Azoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Nizze

aus Blankenberg i. M.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Pastor Türk

ehrfurchtsvoll gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0057

I. Teil.

Einleitung.

Untersuchungen über die Bildung der Chelidonsäure durch Condensation von Aceton mit Oxaläther.

Wie Claisen und seine Mitarbeiter gezeigt haben,[1]) vermag sich Oxaläther mit Aceton in verschiedener Weise zu verbinden. Lässt man die beiden Komponenten in dem Verhältnis gleicher Moleküle aufeinander einwirken, so entsteht der Acetonoxaläther:

$$\begin{array}{l} CH_3 + COOC_2H_5 - COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2 - CO - COOC_2H_5 \\ | \\ CO \qquad\qquad + C_2H_5OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Verwendet man 2 Moleküle Aceton auf 1 Molekül Oxaläther, so wird das Oxalyldiaceton erzeugt:

---

[1]) Berichte XXI, 1141; Berichte XXIV, 111.

$$\begin{array}{l} CH_3 + COOC_2H_5 - COOC_2H_5 + CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ = CH_2 - CO - CO - CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CO \qquad\qquad\qquad\quad CO + 2\,C_2H_5OH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3 \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Durch Kondensation endlich von 2 Molekülen Oxaläther mit 1 Molekül Aceton [1]) erhält man den Acetondioxaläther:

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad COOC_2H_5 - COOC_2H_5 \\ | \\ CO + \\ | \\ CH_3 \quad COOC_2H_5 - COOC_2H_5 \\ = CH_2 - CO - COOC_2H_5 \\ | \\ CO \qquad\qquad\qquad + 2\,C_2H_5OH \\ | \\ CH_2 - CO - COOC_2H_5 \end{array}$$

---

[1]) Anmerkung. Die vierte denkbare Kondensation, diejenige von 1 Molekül Aceton mit 1 Molekül Oxaläther unter Austritt von 2 Molekülen Alkohol nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad COOC_2H_5 \quad CH_2 - CO \\ | \qquad | \qquad\quad | \\ CO + | \qquad = CO \quad | + 2\,C_2H_5OH \\ | \qquad | \qquad\quad | \\ CH_3 \quad COOC_2H_5 \quad CH_2 - CO \end{array}$$

konnte bisher noch nicht verwirklicht werden. Dagegen fanden Claisen und Ewald (vergl. Inaugural-Dissertation des Letzteren, München 1889), dass Dibenzylketon sich mit Oxaläther in solcher Weise zu dem ringförmig geschlossenen Körper:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CO \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \quad | \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ C_6H_5 - CH - CO \end{array}$$

verbindet.

Letzterer Körper ist namentlich deshalb von Interesse, weil es beim Erhitzen mit Salzsäure, unter gleichzeitiger Verseifung und innerer Wasserabspaltung, in die im Schöllkraut natürlich vorkommende Chelidonsäure übergeht:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - COOC_2H_5 \\ | \\ CO \qquad\qquad\qquad + 2H_2O \\ | \\ CH_2 - CO - COOC_2H_5 \\ = CH = C - COOH \\ | \quad\; | \\ CO \quad O \qquad\qquad + 2C_2H_5OH + H_2O \\ | \quad\; | \\ CH = C - COOH \end{array}$$

Von Herrn Professor Claisen wurde ich veranlasst, die letztere Art der Kondensation einem nochmaligen eingehenden Studium zu unterziehen. Von Claisen war die Kondensation schrittweise so ausgeführt worden, dass er sich zunächst Natriumacetonoxaläther bereitete, diesen in der Hitze in Oxaläther löste und in die heisse Mischung Natriumäthylat eintrug:

$$\begin{array}{l} CH(Na) - CO - COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 + COOC_2H_5 - COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 \\ = CH(Na) - CO - COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH(Na) - CO - COOC_2H_5 + C_2H_5OH \end{array}$$

Das Verfahren ist unbequem und kostspielig deshalb, weil man, bei der nicht gerade grossen Löslich-

keit des Natriumacetonoxaläthers in Oxaläther genötigt ist, einen sehr bedeutenden Ueberschuss des letzteren anzuwenden, der eben nur als Lösungsmittel dient und daher verloren geht.

Es gelang mir, diesem Uebelstand dadurch abzuhelfen, dass ich in dem Xylol ein Lösungsmittel auffand, das den Natriumacetonoxaläther namentlich in der Hitze leicht auflöst. Unter diesen Verhältnissen ist ein Molekül Oxaläther ausreichend, die gesamte Menge des Ketonoxaläthers in den Ketondioxaläther umzuwandeln.

Noch einfacher würde sich die Darstellung gestalten, wenn es gelänge, direkt aus 1 Molekül Aceton und 2 Molekülen Oxaläther (unter Anwendung von 2 Molekülen Natriumäthylat) den Acetondioxaläther zu erhalten. Nach zahlreichen Versuchen ist es mir denn auch geglückt, ein derartiges Verfahren auszuarbeiten mit so guter Ausbeute, dass bei einem in grösserem Massstabe ausgeführten Versuche aus circa 175 gr. Aceton 425 gr. Acetondioxaläther gewonnen wurden; auf 1 Molekül Aceton wurden dabei 3 Moleküle Oxaläther verwandt. Diese Methode ist im ersten Teil der Dissertation eingehend beschrieben.

Bezüglich der Umwandlung des Acetondioxaläthers in Chelidonsäure möchte ich auf einen Uebelstand aufmerksam machen, der die Darstellung der reinen Säure sehr erschwert resp. manchmal unmöglich macht. Nach Claisen wird der Dinatriumacetonoxaläther zunächst mit Salzsäure in der Kälte zerlegt in Chlornatrium und den freien Aether; letzterer wird abgesaugt und dann durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure zugleich verseift und in Chelidonsäure umgewandelt. Dabei erhält man nun häufig ein Produkt, das bei 262° (dem Schmelzpunkt der Chelidonsäure) nicht schmilzt, sondern

bis 300° und darüber fest bleibt. Es ist dies ein übersaures Natriumsalz der Chelidonsäure:

$$(C_5H_2O_2)\begin{matrix}COONa\\COOH\end{matrix} + (C_5H_2O_2)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

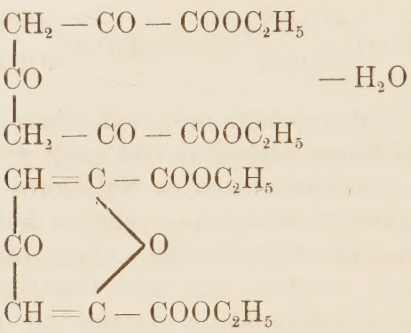
ein Salz von solcher Beständigkeit, dass es durch Mineralsäuren kaum zerlegbar ist; nach mehrfachem Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure krystallisiert es unverändert wieder aus; ebenso kann es aus verdünnter heisser Schwefelsäure fast unverändert umkrystallisiert werden, nur auf Umwegen ist es möglich, freie Chelidonsäure daraus zu gewinnen. Man hat daher darauf zu achten, dass der zur Darstellung der Säure zu verwendende Acetondioxaläther vollkommen frei ist von Natriumacetondioxaläther wie auch von Kochsalz.[1]) Man muss ihn daher gut mit Wasser auswaschen und nach dem Absaugen noch ein zweites Mal mit Salzsäure behandeln. Erst wenn er beim Verbrennen keine Asche mehr hinterlässt, ist er zur Darstellung der Chelidonsäure brauchbar.

Zum Diäthyläther der Chelidonsäure kann man von dem Acetondioxaläther aus, wie ich gefunden habe, auf folgende Weise gelangen: Zu der alkoholischen Lösung der letzteren fügt man in der Siedhitze ein paar Tropfen rauchende Salzsäure und kocht einige Zeit, wobei die gelbe Farbe des Xanthoäthers verschwindet und die Lösung fast farblos wird. Durch Zufügen von Wasser und Extrahieren mit Aether lässt sich dann sofort reiner Chelidon-

---

[1]) Anmerkung. Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, Chelidonsäure darzustellen durch direktes Eindampfen des rohen Natriumacetondioxaläthers mit rauchender Salzsäure. Allerdings wird Chelidonsäure erzeugt, die sich dann aber mit dem Kochsalz sofort zu dem übersauren Natriumsalz umsetzt.

säureäther gewinnen, der nach folgender Gleichung entstanden ist:



Nach den auseinandergesetzten Versuchen habe ich dann noch die entsprechenden Methyläther dargestellt:

1) den Acetonoxalmethyläther,
2) den Acetondioxalsäuredimethyläther (Xanthochelidonsäuredimethyläther),
3) den Chelidonsäuredimethyläther.

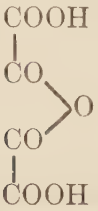
Die genannten Verbindungen sind ausführlich im speziellen Teil beschrieben.

Einen Teil der gewonnenen Chelidonsäure habe ich schliesslich in Pyron umgewandelt, das durch die Claisen'sche Synthese ebenfalls zu einem leicht darstellbaren Körper geworden ist.

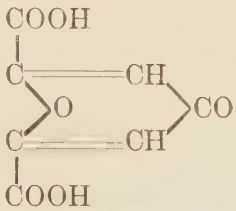
Herr Professor Brühl in Heidelberg hat die Freundlichkeit gehabt, das refractometrische Verhalten des Pyrons zu untersuchen; seine Beobachtungen, die die angenommene Konstitution dieses Körpers in vollkommener Weise bestätigen, sind am Schluss der Abhandlung mitgeteilt.

Auf die stark saure Natur der Chelidonsäure ist schon im Vorhergehenden kurz hingewiesen worden. Sie scheint eine der stärksten, wenn nicht die stärkste der bisher bekannten organischen Säuren

zu sein. Es ist dies wohl auch erklärlich, da sie sich von einem Anhydrid der an sich schon stark sauren Oxalsäure ableitet:



Anhydrid der Oxalsäure.



Chelidonsäure.

Sie scheint stärker zu sein als Schwefelsäure, da sie aus Alkalisulfaten oder selbst Alkalibisulfaten übersaure Alkalichelidonate abscheidet. Durch Vermischen von Chelidonsäurelösung mit Zinkchlorid, Kupferchlorid und Silbernitrat wurden gleichfalls saure resp. übersaure Metallchelidonate dargestellt, die in der Abhandlung ausführlicher beschrieben sind.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Xanthochelidonsäure-äthyläthers (Acetondioxaläther).

$$CO\begin{cases}CH_2 - CO - COOC_2H_5\\ CH_2 - CO - COOC_2H_5\end{cases}$$

Zum Vergleich mit den später angegebenen anderen Darstellungsmethoden soll zuerst die Darstellung des Xanthoäthers nach dem Claisen'schen Verfahren mitgeteilt werden. Dasselbe geht aus von dem Natrium-Acetonoxaläther:

$$CH_3 - CO - CHNa - CO - COOC_2H_5$$

der bei Gegenwart von Oxaläther mit einem Molekül alkoholischen Natriumäthylats erhitzt wird.

Für die Darstellung des Natrium-Acetonoxaläthers wurde folgendermassen verfahren:

95 gr. Natrium wurden in einem Rundkolben am Rückflusskühler in $1^1/_2$ bis 2 Kilo absoluten Alkohol gelöst. Zu dieser nachher auf —10° bis —15° abgekühlten, alkoholischen Lösung wurden 500 gr. Oxaläther (1 Mol.), gemengt mit 195 gr. Aceton (1 Mol.), auf einmal zugegeben. Es stieg dabei die Temperatur auf +12° bis +14°. Nach 1 bis 2 Minuten erstarrte das Ganze zu einem schwefelgelben Krystallbrei, der nach 24 Stunden von der Mutterlauge abgepresst und auf Thontellern getrocknet wurde. Die Ausbeute aus 1200 gr. Oxaläther betrug 990 gr. Natrium-Acetonoxaläther.

Für die Gewinnung des Xanthochelidonäthers wurden je 5 gr. Natrium-Acetonoxaläther (1 Mol.) in überschüssigem Oxaläther (8 gr.) durch Erhitzen über freier Flamme gelöst, und zu der noch heissen Lösung 2 gr. Natriumäthylat (1 Mol.), gelöst in 10 ccm. Alkohol, gegeben. Die Mischung geriet dabei in's Kochen, färbte sich dunkelbraun und erstarrte meistens zu einer intensiv gelb gefärbten Masse mit lebhaft grüner Fluorescenz. Einige Portionen mussten noch kurze Zeit über freier Flamme erwärmt werden, um sie zum Erstarren zu bringen. Nach völligem Erkalten wurde verdünnte Salzsäure und Wasser hinzugefügt, letzteres zur Auflösung des gebildeten Chlornatriums. Es lockerte sich dabei die Masse, worauf man den abgeschiedenen, gelb-bräunlich gefärbten Aether absaugte und an der Luft trocknen liess. 300 gr. Natrium-Acetonoxaläther lieferten 274 gr. rohen Acetondioxaläther. Derselbe krystallisiert in feinen bei 103° schmelzenden Prismen von schwach gelber Farbe. In heissem Alkohol, Methylalkohol und Benzol ist er ziemlich leicht löslich, woraus er beim Erkalten grösstenteils wieder auskrystallisiert.

Für die Darstellung des Xanthochelidonsäureäthers nach der Claisen'schen Vorschrift musste ein Ueberschuss von Oxaläther, der gleichzeitig als Lösungsmittel diente, angewandt werden. Es wurde daher versucht, den Ueberschuss des Oxaläthers durch ein anderes, billigeres Lösungsmittel zu ersetzen, und empfahl sich dazu Xylol als vorteilhaft, da darin der Natrium-Acetonoxaläther in der Hitze löslich ist.

30 gr. Oxaläther (1 Mol.) wurden in 150 gr. Xylol gelöst und zu der siedend heissen Lösung 37 gr. fein gepulverter und gesiebter Natrium-Acetonoxaläther (1 Mol.) gegeben. Hierauf wurde eine konzentrierte

Lösung von 6 gr. Natrium in der zwölffachen Menge absoluten Alkohols nach und nach, unter gutem Umschütteln zugefügt. Der Alkohol geriet in's Kochen, und die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit erstarrte nach einiger Zeit zu einem intensiv gelben Brei mit grüner Fluorescenz. Nach dem Hinzufügen des Natriumäthylats wurde es noch kurze Zeit über freier Flamme erwärmt, um die Reaktion vollständig zu machen. Nach dem Erkalten wurde wie früher verdünnte Salzsäure und Wasser hinzugefügt, worauf man den schön gelb-bräunlich gefärbten Xanthoäther absaugte und auf Thontellern an der Luft trocknen liess. Die Ausbeute war auch in diesem Falle gut.

Eine dritte Methode zur Gewinnung des Xanthoäthers, und zwar die direkte Kondensation von zwei Molekülen Oxaläther mit 1 Molekül Aceton bewährte sich als die einfachste und bequemste; jedoch musste hierbei der Oxaläther wieder im Ueberschuss angewandt werden.

Je 228 gr. Oxaläther (3 Mol.) wurden in einem Rundkolben in einer Kältemischung gut gekühlt und unter Umschütteln 36 gr. fein gepulvertes Natriumäthylat (1 Mol.) hinzugefügt. Unter weiterer Kühlung gab man tropfenweise 30 gr. Aceton (1 Mol.) hinzu, wobei sich das Natriumsalz des Acetonoxaläthers fein verteilt in dem überschüssigen Oxaläther abschied. Hierauf wurde die fest gewordene Mischung über freier Flamme vorsichtig erhitzt, bis sie wieder in Lösung ging und 36 gr. Natriumäthylat, gelöst in 80 ccm. Alkohol, auf einmal zugegeben. Es trat heftige Reaktion ein und der Kolbeninhalt erstarrte sofort zu einer braun-gelben Masse mit grüner Fluorescenz. Bei einigen Portionen erstarrte die Masse erst nach wenigen Minuten, was auf die Ausbeute keinen Einfluss hatte. Wurde jedoch der Kolben-

inhalt überhaupt nicht fest, was bei wenigen Portionen der Fall war und auf die Untauglichkeit des Natriumäthylats zurückzuführen ist, so war die Ausbeute nur sehr mässig. Nach dem Erkalten versetzte man den Kolbeninhalt wieder mit verdünnter Salzsäure und Wasser, wobei sich die Masse zu einem dickflüssigen Brei lockerte, brachte denselben in ein Becherglas, liess ihn 1 bis 2 Stunden stehen und saugte darauf den schön gelb gefärbten Xanthoäther ab, den man mit Wasser auswusch und an der Luft trocknen liess. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 97 ° bis 99 °.

Dieses letzte Verfahren ist recht bequem, da es die vorherige Darstellung des Natrium-Acetonoxaläthers umgeht. Die Ausbeute fand ich etwas schlechter; durchschnittlich betrug sie 54 % der berechneten Menge. 705 gr. Aceton gaben zusammen 1710 gr. Xanthochelidonsäureäther, während 3154 gr. die berechnete Menge ist.

II. Ueberführung des Xanthochelidonsäureäthers in Chelidonsäure.

Zu dieser Operation ist es durchaus erforderlich, einen Xanthoäther zu verwenden, dem weder das Natriumsalz dieses Aethers, noch Kochsalz beigemengt ist. Man muss sich also vorher überzeugen, dass der Aether beim Erhitzen keine Asche hinterlässt. Bei Gegenwart der genannten Natriumverbindungen bietet die Reindarstellung der Chelidonsäure kaum zu überwindende Schwierigkeiten. Bei dem Eindampfen mit Salzsäure entsteht nämlich Kochsalz, das sich mit der Chelidonsäure zu übersaurem chelidonsauren Natrium umsetzt:

$$C_5H_2O_2(COOH)(COONa) + C_5H_2O_2(COOH)_2$$

Dieses Salz ist von ausserordentlicher Beständigkeit; weder durch Umkrystallisieren aus mässig konzentrierter Salzsäure, noch aus verdünnter Schwefelsäure kann er zersetzt resp. entfernt werden. Dabei ist er noch erheblich schwerer löslich als die Chelidonsäure, so dass sich beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser immer zuerst dieses Salz und dann Gemische desselben mit der freien Säure abscheiden. Die Gegenwart dieses Salzes ist leicht durch Veraschung der Chelidonsäure oder durch eine Schmelzpunkt-Bestimmung festzustellen. Chelidonsäure schmilzt bei 262°; resultiert also nach dem Eindampfen des Aethers mit Salzsäure eine Substanz, die bei 300° noch nicht geschmolzen ist, so kann man die weitere Verarbeitung dieses Produktes auf Chelidonsäure ist aufgeben. Mehrfaches Eindampfen mit Salzsäure nur von keinem Erfolg, da beim Wiederaufnehmen des Rückstandes mit Wasser das Kochsalz sich mit der Chelidonsäure wieder zu dem übersauren Salz umsetzt. Ebenso hat wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nur geringen Erfolg. Der einzige Weg, daraus reine Chelidonsäure darzustellen, ist der sehr kostspielige, dass man, nach Lösen in Wasser und Neutralisieren mit Natriumkarbonat, das Silbersalz darstellt und dieses mit Salzsäure zerlegt. Oder aber man übergiesst das Salz mit Alkohol, leitet Salzsäure ein, stellt sich so Chelidonsäureäther dar und zerlegt diesen dann wieder durch Eindampfen mit Salzsäure.

Besser natürlich ist es, von vornherein von einem ganz natriumfreien Xanthoäther auszugehen. Das Kochsalz kann durch genügend langes Auswaschen mit Wasser entfernt werden; hinterlässt dann der Aether noch Asche, so kann dies nur einem Gehalt an dem in Wasser sehr schwer löslichen Natriumsalz des Xanthochelidonsäureäthers

zugeschrieben werden. In diesem Falle war die ursprüngliche Zersetzung durch Salzsäure keine vollständige, und es bleibt dann nichts anderes übrig, als durch nochmaliges Digerieren des Aethers mit konzentrierter Salzsäure diese Zersetzung zu vervollständigen. Wenn man dann nochmals die abgesaugte Masse gut mit Wasser auswäscht, so wird man finden, dass sie so gut wie aschefrei ist und beim Eindampfen mit Salzsäure fast sofort reine Chelidonsäure liefert. Die zweckmässig anzuwendenden Mengenverhältnisse ergeben sich aus Folgendem:

Je 200 gr. Xanthochelidonsäureäther wurden in einer Porzellanschale mit 300 bis 400 gr. konzentrierter Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade zum Trockenen verdampft. Zu dem Rückstand fügte man nochmals 200 gr. konzentrierte Salzsäure und wiederholte das Eindampfen. Der dann verbleibende Rückstand war ziemlich reine Chelidonsäure und zeigte bereits den richigen Schmelzpunkt 260 ° bis 262 °. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhält man die Säure in hübschen kleinen Nadeln und Blättchen von rein weisser Farbe. Die Ausbeute der rohen Säure betrug aus

1700 gr. Xanthochelidonsäureäther,
898 gr. Chelidonsäure,
= 74 % der berechneten Menge.

III. Chelidonsäurediäthyläther.

$(C_5H_2O_2)(COOC_2H_5)_2$

Der Chelidonsäurediäthyläther, welchen Claisen nach dem Vorgange von Lieben und Haitinger durch Aetherifizieren einer alkoholischen Chelidonsäurelösung mit Salzsäuregas gewann, kann einfacher direkt aus dem Xanthoäther in folgender Weise erhalten werden:

Den Xanthochelidonsäureäthyläther löst man in einer mässigen Menge von Alkohol in der Siedhitze auf. Fügt man zu der heissen Lösung eine kleine Menge von rauchender Salzsäure, so bemerkt man, wie die vorhin kanariengelbe Farbe heller wird und nahezu verschwindet. Man erhitzt ihn nun noch einige Zeit am Rückflusskühler zum Sieden; die Umwandlung ist beendet, sobald ein Tropfen der Lösung auf Leinewand keine Gelbfärbung mehr bewirkt.[1]) Dann lässt man erkalten, giebt Wasser zu und schüttelt mit Aether aus. Letzteres muss häufig wiederholt werden, da der Chelidonsäureäther nur schwierig in Aether eingeht. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhielt man sofort reinen, bei 63 ° schmelzenden Chelidonsäurediäthyläther.

IV. Xanthochelidonsäuredimethyläther.

$$(C_5H_4O_3)(COOCH_3)_2$$

$$CO\begin{cases}CH_2 - CO - COOCH_3\\CH_2 - CO - COOCH_3\end{cases}$$

Dieser Aether wurde entsprechend der zweiten beim Aethyläther auseinander gesetzten Methode durch Kondensation von vorher bereitetem Natrium-Acetonoxalmethyläther mit Methyloxalat dargestellt. Der Natrium-Acetonoxalsäuremethyläther wurde in folgender Weise gewonnen:

19,5 gr. Natrium wurden in 400 bis 500 gr. absoluten Methylalkohols am Rückflusskühler gelöst. Nachdem die Lösung des Natriummethylats auf —10 ° bis —12 ° abgekühlt war, wurde ein Gemenge

---

[1]) Anmerkung. Die Lösung des Xanthoäthers, nicht allein seines Natriumsalzes, färbt Baumwolle merkwürdiger Weise intensiv gelb.

von 100 gr. Methyloxalat (1 Mol.) und 49,2 gr. Aceton (1 Mol.) auf einmal zugegeben. Es stieg dabei die Temperatur auf +7 ° bis +9 °. Unter weiterem Abkühlen und gutem Umrühren erstarrte das Ganze nach einiger Zeit zu einer beinahe rein weissen Krystallmasse. Nach 24 Stunden wurde das Natriumsalz von der Mutterlauge abgepresst und auf Thontellern getrocknet. 100 gr. Methyloxalat gaben 65 gr. Natrium-Acetonoxalsäuremethyläther. Derselbe wurde auf Xanthochelidonsäuremethyläther in folgender Weise weiter verarbeitet.

15 gr. Oxalsäuremethyläther (1 Mol.) wurden in 80 ccm. Xylol gelöst und zu der siedend heissen Lösung 20 gr. fein gepulverter und gesiebter Natrium-Acetonoxalsäuremethyläther (1 Mol.) hinzugethan. Dann wurde eine konzentrierte Lösung von 4 gr. Natrium in circa 60 ccm. absoluten Methylalkohols nach und nach unter Umschütteln hinzugefügt. Der Methylalkohol gerieth in's Sieden und der Kolbeninhalt erstarrte zu einer schön citronengelben, festen Masse, die dann mit verdünnter Salzsäure und Wasser behandelt wurde, wobei sich der Xanthoäther als schöne, gelbe Masse abschied. Derselbe wurde abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Für die Analyse wurde ein Teil einige Male aus heissem Essigäther umkrystallisiert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2026 gr. Substanz gaben 0,0798 gr. H_2O
und 0,3500 gr. CO_2

0,2692 gr. Substanz gaben 0,1062 gr. H_2O
und 0,4650 gr. CO_2

Berechnet für $C_9H_{10}O_7$:		Gefunden:	
C_9	46,96 %	47,11	47,10 %
H_{10}	4,35 %	4,37	4,38 %
O_7	48,69 %		

Der Xanthochelidonsäuredimethyläther bildet feine Nädelchen von weisslich gelber Farbe (etwas heller gelb als Schwefelblumen). In kaltem Wasser ist er nur sehr wenig, in siedendem ziemlich reichlich löslich und zwar besitzt die Lösung eine hellgelbe Farbe; beim Erkalten scheidet er sich ziemlich rasch wieder aus. Wie bei dem Aethyläther färbt auch hier die wässerige Lösung sowohl Baumwolle wie die Haut intensiv gelb. In Aether ist die Verbindung selbst beim Kochen nur sehr wenig löslich, etwas mehr aber auch schwierig in Benzol. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten heisser Methylalkohol, heisses Aceton oder siedenderEssigäther; alle drei Mittel lösen den Aether in der Wärme ziemlich reichlich, um ihn beim Erkalten grösstenteils wieder abzuscheiden.

Der Schmelzpunkt des Aethers ist nicht genau anzugeben, da er ganz und gar von der Art des Erhitzens abhängig ist. Beim mässig raschen Erhitzen wird man ihn in der Regel bei circa 159° bis 164° finden; aus der geschmolzenen Substanz steigen Gasblasen auf (Wasserdampf). Erhitzt man sehr rasch, so erfolgt das Schmelzen erst bei erheblich höherer Temperatur; eine Probe, die in ein schon vorher auf 140° erhitztes Schwefelsäurebad eingesenkt und dann mit starker Flamme weiter erwärmt wurde, schmolz erst bei 170°. Umgekehrt wurde bei sehr langsamem Erhitzen ein Schmelzen bereits bei 135° bis 140° gefunden.

Dieses Variieren des Schmelzpunktes erklärt sich daraus, dass der Aether beim Erhitzen in den niedriger schmelzenden Chelidonsäuredimethyläther unter Wasserabspaltung verwandelt wird.

Der in Methylalkohol kalt suspendierte Xanthodimethyläther wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelbraun-rot, durch Eisenvitriollösung tief dunkel-

grün gefärbt. Der in viel Wasser suspendierte und vorsichtig mit Natronlauge versetzte Xanthoäther löst sich in letzterer mit goldgelber bis orangegelber Färbung, welche bei Zufügen von mehr Alkali in dunkelrot übergeht. Offenbar findet zunächst die Bildung einer gelb gefärbten Mononatriumverbindung und darauf die eines dunkler gefärbten Dinatriumsalzes statt.

Der stark saure Charakter des Xanthoäthers ergiebt sich aus seiner Leichtlöslichkeit in Natriumkarbonat und sogar in Kaliumacetat; in mässig konzentrierter Lösung von essigsaurem Kali löst sich der Aether mit rot-orangegelber Farbe, mit konzentriertem Kaliumacetat findet Erstarren zu einem orangeroten Brei, offenbar einem Kaliumsalz, statt, welches sich in nachher zugefügtem Wasser leicht auflöst.

V. Chelidonsäuredimethyläther.

$(C_5H_2O_2)(COOCH_3)_2$

Dieser Aether kann sehr bequem aus der Chelidonsäure durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung erhalten werden, wobei die Ausbeute der theoretischen fast gleichkommt. Noch einfacher ist die direkte Darstellung aus dem Xanthodimethyläther, indem man zu dessen methylalkoholischer Lösung in der Wärme eine kleine Menge von konzentrierter Schwefelsäure zufügt und noch einige Zeit erhitzt. Beide Methoden sind unten ausführlicher beschrieben.

Sonderbarer Weise konnte die Umwandlung nicht bewirkt werden durch Kochen des Xanthoäthers mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Die Lösungen blieben gelb gefärbt und die nachher sich abscheidenden Krystalle zeigten wieder den Schmelzpunkt des

Xanthodimethyläthers. Im Folgenden seien die beiden Methoden für die Gewinnung des Chelidonsäuredimethyläthers erwähnt:

a) Darstellung aus Chelidonsäure.

100 gr. Chelidonsäure wurden mit 400 gr. absoluten Methylalkohols gut geschüttelt und darauf Salzsäuregas, ohne abzukühlen, bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei löste sich die Säure unter Erwärmen allmälig auf. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse mit brauner Farbe. Der so gebildete Methyläther wurde abgesaugt, mit sehr wenig Methylalkohol gewaschen und aus wenig heissem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des noch schwach bräunlich gefärbten Methyläthers lag bei 113 °. Zur völligen Reinigung wurde er nochmals aus Methylalkohol unter Zufügen von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Der Chelidonsäuredimethyläther krystallisierte aus der noch schwach gelb gefärbten Mutterlauge in feinen Nadeln von rein weisser Farbe aus und zeigte den Schmelzpunkt 118 °. Die Ausbeute war vollständig quantitativ: 100 gr. Chelidonsäure gaben 230 gr. Rohprodukt.

Für die Analyse wurde ein Theil noch zweimal aus heissem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,2522 gr. Substanz gaben 0,0903 gr. H_2O
und 0,4697 gr. CO_2

Berechnet für $C_9H_8O_6$:		Gefunden:
C_9	50,94 %	50,79 %
H_8	3,77 %	3,98 %
O_6	45,28 %	
	99,99 %	

b) Darstellung aus Xanthochelidonsäure-dimethyläther.

5 gr. Xanthochelidonsäuredimethyläther wurden in circa 60 ccm. Methylalkohol gelöst und zu der noch heissen Lösung 2 ccm. konzentrirte Schwefelsäure tropfenweise zugegeben, wobei die vorher gelbe Färbung dieser Lösung verschwand. Es wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Chelidonsäuredimethyläther krystallisierte beim Erkalten in schönen, weissen Nadeln aus, die für die Analyse nochmals umkrystallisiert wurden.

0,2180 gr. Substanz gaben 0,0810 gr. H_2O
und 0,4071 gr. CO_2

Berechnet für $C_9H_8O_6$:		Gefunden:
C_9	50,94 %	50,92 %
H_8	3,77 %	4.12 %
O_6	45,28 %	
	99,99 %	

Der Chelidonsäuredimethyläther schmilzt bei 118 ° und bildet feine weisse Nädelchen. In Aether ist er wenig löslich, leicht löslich dagegen in heissem Methylalkohol, aus welchem er sich beim Erkalten reichlich wieder abscheidet. Sonderbarer Weise wird er auch von heissem Wasser leicht gelöst und scheidet sich auch hier beim Erkalten in schönen, feinen Nadeln ab. Die wässerige Lösung giebt in der Kälte mit Eisenchlorid direkt keine Färbung, erst beim Erhitzen tritt eine intensive dunkelbraune Färbung ein. Es scheint also durch das Kochen mit Wasser ein partieller Uebergang in den Xanthodimethyläther bewirkt zu werden; eine Bestätigung hierfür kann darin gesehen werden, dass die methylalkoholische Lösung, wenn man sie mit Eisen-

chloridlösung versetzt, beim Kochen nicht oder nur wenig gefärbt wird.

Der Aether scheint sehr leicht und selbst schon durch Alkalikarbonate verseifbar zu sein. Eine Probe des Dimethyläthers, in der Kälte mit mässig konzentrierter Sodalösung geschüttelt, löste sich grösstenteils auf. Die filtrierte Lösung gab mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag, welcher aus einem sauren Natriumsalz bestand. Da mir die schwierige Zersetzung dieser sauren Alkalisalze durch Mineralsäuren schon durch die vorhergehenden Versuche bekannt war, wurde zur Abscheidung der Säure, und um zu erkennen, ob chelidonsaures oder methylchelidonsaures Natrium entstanden war, folgender Weg eingeschlagen:

Die ursprüngliche Lösung des Aethers in kohlensaurem Natrium wurde von dem ungelöst gebliebenen abfiltriert, darauf mit Salpetersäure vorsichtig neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt. Das reichlich abgeschiedene, rein weisse und sehr beständige Silbersalz gab sich durch eine Silbersbestimmung als chelidonsaures Silber mit vielleicht einer kleinen Beimengung von methylchelidonsaurem Silber zu erkennen.

0,4106 gr. Substanz gaben 0,2168 gr. Ag.

Berechnet für $C_7H_2O_6Ag_2$:	Gefunden:
Ag_2 54,16 %	52,80 %

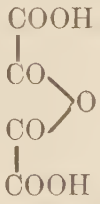
Das Silbersalz wurde in noch feuchtem Zustande durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zersetzt. Die heiss filtrierte Lösung schied beim Erkalten Nädelchen ab, welche sich durch den Schmelzpunkt 262° als Chelidonsäure zu erkennen gaben. Hieraus ergiebt sich also, dass beim Schütteln des Aethers mit Lösungen von Alkalikarbonaten schon in der Kälte Verseifung zu chelidonsaurem Alkali stattfindet.

VI. Chelidonsäure.

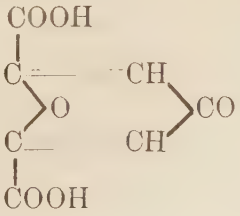
$$(C_5H_2O_2)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Die Eigenschaften der Säure sind schon ziemlich eingehend von Lerch, sowie von Lieben und Haitinger beschrieben worden. Aus siedendem Wasser krystallisiert sie in feinen Nädelchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. In Aethylalkohol nur sehr schwer löslich, löst sie sich ziemlich leicht in siedendem Methylalkohol, um beim Erkalten in kurzen, farblosen, kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 262° wieder auszufallen.

Im hohen Grade bemerkenswert sind die stark sauren Eigenschaften dieses Körpers; sie scheint mir nach der Oxalsäure so ziemlich die stärkste organische Säure darzustellen. Es ist dies auch wohl erklärlich, da sich die Säure von einem Anhydrid der Oxalsäure:



ableitet. Zweifellos würde ein solches Anhydrid, das bisher noch nicht bekannt ist, eine noch erheblich stärkere Säure als wie die Oxalsäure sein. Von diesem Anhydrid leitet sich die Chelidonsäure ab, indem zwei Sauerstoffatome durch den Acetonrest ersetzt sind:



Die stark saure Natur der Chelidonsäure ergiebt sich aus folgenden Thatsachen: Eine Lösung von chelidonsaurem Alkali, selbst mit einem bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, scheidet nicht freie Chelidonsäure, sondern übersaure Salze der Alkalien ab. Dieselben Salze fallen aus, wenn eine Kochsalzlösung oder eine Lösung von Alkalisulfaten oder selbst Alkalibisulfaten mit einer heiss bereiteten Chelidonsäure-Lösung versetzt wird. Die organische Säure treibt also in diesem Falle die stärksten anorganischen Säuren aus, was zum Teil allerdings durch die grosse Unlöslichkeit jener übersauren Salze verursacht sein mag. Aehnlich verhält sich Chelidonsäure gegen die anorganischen Salze der Schwermetalle. Im Folgenden soll die Zusammensetzung von einigen der auf diese Weise erhaltenen Salze mitgeteilt werden:

1. Uebersaures Natriumsalz.

$$(C_5H_2O_2\begin{matrix}COOH\\COONa\end{matrix} + (C_5H_2O_2)(COOH)_2 + H_2O$$

Eine ziemlich konzentrierte, heisse, wässerige Chelidonsäure-Lösung wurde zugefügt zu einer wässerigen Lösung von reinem Chlornatrium; die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass auf ein Molekül der Säure 5 Moleküle Chlornatrium vorhanden waren. Die Mischung erstarrte sofort zu einem weissen, aus feinen Nädelchen bestehenden Krystallbrei, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Die Menge des gebildeten Salzes schien der berechneten nahe zu kommen. Für die Analyse wurde ein Teil des Salzes nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die zunächst vorgenommene Krystall-

wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

2,166 gr. Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz 0,10 gr.; dies entspricht 4,62 % H_2O, während sich für die Abgabe eines Moleküls Wasser aus $C_{14}H_7O_{12}Na + H_2O$ 4,41 % berechnen.

Die Natriumbestimmung des wasserfreien Salzes lieferte folgenden Wert:

2,1843 gr. Substanz gaben 0,3761 gr. Na_2SO_4

Berechnet für $C_{14}H_7O_{12}Na$:	Gefunden:
Na 5,90 %	5,57 %

Das übersaure Natriumsalz ist in Wasser noch bedeutend schwerer löslich, wie die Chelidonsäure selbst, erst in der Hitze wird es nach längerem Kochen gelöst und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab.

2. Uebersaures Kaliumsalz

$$(C_5H_2O_2)\begin{matrix}COOH\\COOK\end{matrix} + (C_5H_2O_2)(COOH)_2$$

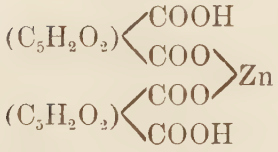
wurde genau so dargestellt, wie das Natriumsalz. Das anscheinend Krystallwasser enthaltende Salz wurde bei 100° getrocknet und mit diesem wasserfreien Salz die folgende Kaliumbestimmung gemacht:

2,8181 gr. Substanz gaben 0,5902 gr. K_2SO_4

Berechnet für $C_{14}H_7O_{12}K$:	Gefunden:
K 9,61 %	9,39 %

Das Kaliumsalz ist in heissem Wasser etwas leichter löslich, als das Natriumsalz und krystallisiert aus der wässerigen Lösung ebenfalls in feinen, weissen Nädelchen.

3. Saures Zinksalz.

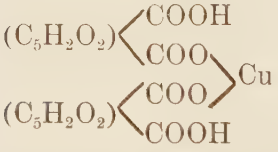


Eine konzentrierte Lösung von 3 Molekülen Zinkchlorid wurde mit einer heissen, wässerigen Lösung von 1 Molekül Chelidonsäure vermischt, wobei sofortiges Ausfallen des obigen Zinksalzes in feinen Nädelchen stattfand. Das Salz scheint lufttrocken $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser zu enthalten. Beim Erhitzen auf 100° wurde ein Gewichtsverlust von 9,60 % gefunden, während sich für die angegebene Anzahl von Wassermolekülen 9,45 % berechnen. Das Zink wurde im getrockneten Salze als Schwefelzink bestimmt.

0,6802 gr. Substanz gaben 0,1484 gr. ZnS.

Berechnet für $C_{14}H_6O_{12}Zn$:	Gefunden:
Zn 15,08 %	14,62 %

4. Saures Kupfersalz.



Zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von 3 Molekülen Kupferchlorid wurde eine heisse Lösung von 1 Molekül Chelidonsäure gegeben, wobei sich das saure Kupfersalz in schönen hellgrünen Nädelchen abschied. Für die Analyse wurde das Krystallwasser enthaltende Salz bei 100° getrocknet.

1,8633 gr. Substanz gaben 0,3477 gr. CuO.

Berechnet für $C_{14}H_6O_{12}Cu$:	Gefunden:
Cu 14,69 %	14,77 %

5. Saures Silbersalz

$$(C_5H_2O_2)\begin{cases}COOH\\COOAg\end{cases}$$

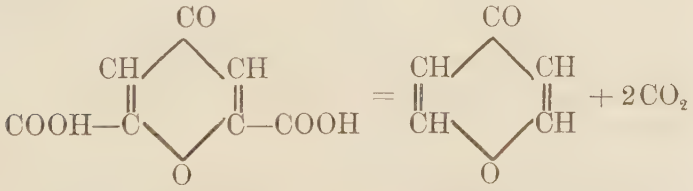
wurde aus einer Chelidonsäurelösung durch einen Ueberschuss von Silbernitratlösung gefällt und fiel als weisser, käsiger Niederschlag aus. Es enthielt kein Krystallwasser und wurde bei 100° getrocknet.

0,6306 gr. Substanz gaben 0,2340 gr. Ag.

Berechnet für $C_7H_3O_6Ag$:	Gefunden:
Ag 37,03 %	37,11 %

VII. Ueberführung der Chelidonsäure in Pyron.

Das Pyron oder Pyrokoman, den Grundkörper der Pyronreihe, hat zuerst Ost[1]) durch Abbau aus der Mekonsäure erhalten. Dieselbe Substanz ist dann einige Monate später von Lieben und Haitinger[2]) durch trockene Destillation der Chelidonsäure dargestellt worden:



Da aber das Pyron, namentlich bezüglich der physikalischen Eigenschaften, wenig bekannt ist, habe ich den Körper nochmals in grösserer Menge bereitet und ihn Herrn Professor Brühl zur Verfügung gestellt, welcher sich auf Wunsch Herrn Pro-

[1]) Ost, Journal für praktische Chemie, Band 29, Seite 63 (Februar 1884).

[2]) Monatshefte für Chemie, Band 5, Seite 362 (Juli 1884).

fessor Claisen's gerne bereit finden liess, die optischen Konstanten der Verbindung zu bestimmen.

Die Angaben Brühl's, welche ich weiter unten folgen lasse und welche auch inzwischen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (24. Seite 2450) mitgeteilt worden sind, bestätigen auf's Neue die Richtigkeit der Lieben' und Haitinger'schen Pyron-Formel; sie zeigen, dass man in diesem Körper in der That eine Karbonyl- und zwei Aethylen-Gruppen anzunehmen hat.

Bezüglich der Darstellung des Pyrons aus Chelidonsäure kann ich die Angaben von Lieben und Haitinger vollständig bestätigen. Statt die Destillation aus einer Retorte auszuführen, habe ich es für zweckmässiger gefunden, die Chelidonsäure in Portionen von 10 gr. in einer kürzeren, einseitig zugeschmolzenen Röhre im Verbrennungsofen zu erhitzen. 570 gr. Chelidonsäure lieferten so im Ganzen 180 gr. eines dunkelbraun gefärbten Rohdestillates, welches im Vakuum destilliert 125 gr. reines konstant siedendes und farbloses Pyron ergab. Der Siedepunkt wurde unter einem Druck von 85 mm. bei 145° beobachtet. Unter gewöhnlichem Drucke (755 mm.) lag der Siedepunkt bei 214°; doch fand dabei immer merkliche Zersetzung statt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 32°.

Ueber die Resultate der optischen Untersuchung teilt Herr Professor Brühl das Folgende mit:

Wegen der Nähe von Schmelz- und Erstarrungspunkt erwies es sich als unmöglich, die Brechungsindices im Hohlprisma im unterkühlten Zustande, wie ich es früher mehrfach ausgeführt hatte, zu bestimmen, und man musste sich damit begnügen, die Substanz anstatt in dem allen Lichtarten zugänglichen Spektrometer in dem Totalreflektometer von Pulfrich, welches nur für Natrium-, Lithium- und

Thalliumlicht gut anwendbar ist, zu untersuchen. Die Brechungsindices für die wichtigen Wasserstofflinien wurden dann, wie nachstehend angegeben, abgeleitet. — Die Messung der Brechungsindices geschah bei der Temperatur von 40,3 ° mittelst des von mir kürzlich beschriebenen Apparates.[1]) Das Pyron erwies sich hierbei als eine leicht veränderliche, gegen Licht und Luft, namentlich in der Wärme, empfindliche Substanz. Das bei Beginn der Messungen vollkommen farblose Präparat färbte sich im Laufe derselben stark weingelb, und die Veränderung der Beschaffenheit machte sich auch durch die langsame Aenderung der Brechungsverhältnisse während der Dauer der Versuche bemerkbar. Immerhin erfolgt diese Veränderung nur so allmälig, dass bei einer Serie von vier Messungen für jede Lichtart die grössten Abweichungen erst vier Minuten in den Winkelablesungen erreichten, so dass also der Mittelwert den Brechungsindex bis auf ungefähr eine Einheit der vierten Dezimale genau ergiebt.

Es wurden folgende Winkelablesungen notirt:

	t °	Li	t °	Na	t °	Tl
	40,3	32 ° 27,5′	40,3	32 ° 20,5′	40,3	32 ° 12,5′
	40,3	32 ° 28,0′	40,3	32 ° 20,5′	40,3	32 ° 12,0′
	40,3	32 ° 29,0′	40,3	32 ° 22,0′	40,3	32 ° 16,0′
	40,3	32 ° 31,5′	40,3	32 ° 24,0′	40,3	32 ° 16,0′
Mittelwerte	40,3	32 ° 29,0′	40,3	32 ° 21,8′	40,3	32 ° 14,1′

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Brechungsindices für die Temperatur von 40 °,3:

n_{Li}	n_{Na}	n_{Tl}
1,51725	1,52383	1,52994

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 286.

Für die rote Wasserstofflinie α wurde der Brechungsindex aus den Werten, die bei Lithium- und Natriumlicht beobachtet wurden, mittelst der Cauchyschen Gleichung berechnet, wodurch, wie ich früher nachgewiesen habe, dieser Index ebenfalls noch mit einer Genauigkeit von etwa einer Einheit der vierten Dezimale abgeleitet werden kann. Weniger sicher lassen sich die Brechungsindices ausserhalb des beobachteten Strahlungsumfanges ermitteln, da weder die Cauchy'sche, noch irgend eine andere Dispersionsformel zu Extrapolationen geeignet sind. Ich habe es daher vorgezogen, mich eines ganz empirischen Verfahrens zu bedienen, indem ich die Länge des Spektrums des Pyrons mit derjenigen eines anderen Körpers, gemessen durch die Differenz der Brechungsindices, mit einander verglich. Als Vergleichsobjekt wurde französisches Terpentinöl gewählt, dessen Spektrum zwischen Lithium- und Thalliumlicht genau halb Mal so lang gefunden wurde, als dasjenige des Pyrons. Für das Terpentinöl waren die Brechungsindices auch bei Wasserstofflicht bestimmt worden, und unter der Annahme, dass für den Strahlungsbezirk $n_\beta - n_{Tl}$ und $n_\gamma - n_{Tl}$ die Länge des Spektrums bei beiden Körpern in demselben Verhältnis steht, wie für den Umfang $n_{Tl} - n_{Li}$, lassen sich die Brechungsindices des Pyrons für die grüne Wasserstofflinie β und die blaue γ extra polieren. Da die erwähnte Annahme der Wirklichkeit wahrscheinlich nicht genau entspricht, so werden die extra polierten Brechungsindices auch nur als Näherungswerthe zu betrachten sein. Nach meinen Erfahrungen ist aber auf diesem einfachen Wege die Extrapolation zuverlässiger als mittelst irgend einer der bekannten Dispersionsformeln.

Für das zur Vergleichung benutzte Terpentinöl waren folgende Werte n beobachtet worden:

Li	Hα	Nα	Tl	Hβ	Hγ
1,46202	1,46252	1,46526	1,46836	1,47202	1,47779

Die Brechungsindices n des Pyrons für die drei Linien des Wasserstofflichtes ergeben sich hiernach:

Hα	Hβ	Hγ
1,51821	1,53726	1,54880

Bei derselben Temperatur, wie die Brechungsindices, wurde auch das spezifische Gewicht mittelst des Flaschenpyknometers bestimmt und als Mittelwert mehrerer vorzüglich übereinstimmender Wägungen der auf Wasser von 4° und den leeren Raum bezogene Wert

$$d\,\frac{40{,}3}{4} = 1{,}1898$$

gefunden.

Mittelst der vorstehend angeführten Zahlen erhält man in Bezug auf die Lichtarten Hα, Na und Hγ folgende Werte für das spezifische Brechungsvermögen

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = N$$

und die Molekularrefraktion

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = M:$$

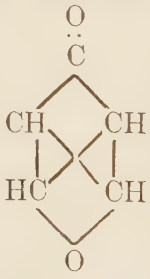
Nα	N_{Na}	Nγ	Mα	M_{Na}	Mγ	Mγ—Mα
0,2548	0,2571	0,2673	24,46	24,68	25,66	1,20

Für einen Körper der Saturationsformel,

$$C_5H_4O < O^{11} | = 2,$$

welche der obigen Struktur des Pyrons entspricht, ergiebt die Rechnung für den Strahl α des Wasserstofflichtes mittelst der von mir kürzlich mitgeteilten Atomrefraktionen[1]) die Molekularbrechung $M\alpha = 23{,}89$, während sich für Natriumlicht nach Conrady's Konstanten der Wert $M_{Na} = 24{,}09$ berechnet. Beide Zahlen stehen, wie man sieht, mit den beobachteten in gleich befriedigender Uebereinstimmung. Durch die Molecularrefraktion für zwei verschiedene Lichtarten wird daher die obige Konstitution des Pyrons, die Gegenwart zweier Aethylen- und einer Karbonylgruppe, bestätigt.

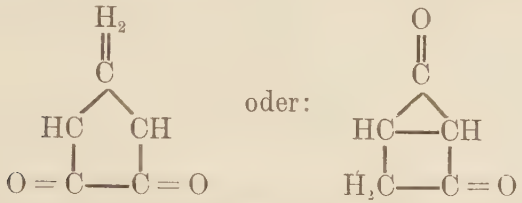
Ich habe neulich gezeigt[2]), dass man auch die Molekulardispersion zu Schlüssen betreffs der chemischen Struktur der Körper verwerten kann. Namentlich lässt sich die Abwesenheit oder Gegenwart von Aethylenverbindungen hierdurch konstatieren, während die Anzahl derselben auf diese Weise nicht mit gleicher Sicherheit festgestellt werden kann. Für einen Körper von der empirischen Formel $C_5H_4O < O^{11}$, welche etwa der folgenden Struktur



[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 1823; Zeitsch. für physik. Chem. 7, 140 (1891).

[2]) Derselbe, a. a. O.

entsprechen könnte, würde sich die Molekulardispersion $M\gamma - M\alpha$ aus der Summe der Atomdispersionen zu 0,44 berechnen, und der Formel $C_5H_4O_2$[11], entsprechend der Struktur



käme die Molekulardispersion 0,51 zu. Beobachtet wurde dagegen $M\gamma - M\alpha$, wie aus Obigem ersichtlich, zu 1,20. Aus diesem sehr viel höheren Werthe ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass keine dieser Formeln die Konstitution des Pyrons ausdrückt, dass vielmehr in dieser Verbindung mehrere Aethylengruppen vorhanden sein müssen. Legt man dem Dispersionsäquivalent der Aethylenbindung den Schätzungswert 0,23 zu Grunde[1]), so würde unter Annahme der durch das chemische Verhalten begründeten Konstitution des Pyrons, entsprechend der Formel $C_5H_4O < O_{,} = 2$, die Molekulardispersion zu ungefähr 0,90 zu erwarten sein, während thatsächlich ein noch höherer Wert, nämlich wie erwähnt, 1,20 gefunden wurde. Es ist nun in den vorhin zitierten Abhandlungen von mir nachgewiesen worden, dass die direkte Bindung der Karbonylgruppe C = O an ein äthylenisches Kohlenstoffatom die Dispersion auffallend erhöht. Im Pyron ist aber nach der wahrscheinlichen Konstitutonsformel die Karbonylgruppe sogar an zwei äthylenisch gebundene Kohlenatome gekettet, und hierdurch erklärt sich in befriedigender Weise die Differenz zwischen der beobachteten Molekulardispersion $M\gamma - M\alpha = 1{,}20$ und der

[1]) Man vergleiche die vorher zitierten Abhandlungen.

näherungsweise berechenbaren 0,90. Die Uebereinstimmung erscheint um so mehr als eine genügende, als der Brechungsindex für die Wasserstofflinie γ nicht direkt beobachtet, sondern wie vorhin angegeben, extra poliert wurde und daher naturgemäss auch die gefundene Molekulardispersion $M\gamma - M\alpha$ nur als Näherungswert zu betrachten ist.

Als Resultat der vorstehenden Untersuchung ergiebt sich also, dass die von Lieben und Haitinger aufgestellte Konstitutionsformel des Pyrons, welche durch Clairen's schöne Synthese der Xanthochelidon- und der Chelidonsäure bestätigt worden ist, auch mit der Molecularrefraktion dieses Körpers für rotes Wasserstoff- und für Natriumlicht und ebenso mit der Molekulardispersion dieser Verbindung für den Strahlungsbezirk $H\gamma - H\alpha$ in bester Uebereinstimmung steht. Auch bei diesem interessanten und eigenartig konstituirten Körper hat sich demnach die spektrometrische Methode als eine zur Lösung von Konstitutionsfragen praktisch brauchbare erwiesen.

II. Teil.

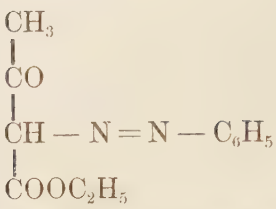
Ein Beitrag zur Kenntnis der gemischten (fettaromatischen) Azoverbindungen.

Bekanntlich reagieren die Natriumverbindungen solcher Körper, welche die Gruppierung $CO-CH_2-CO$ enthalten, leicht mit Diazobenzolchlorid. Wie es am nächsten lag, hat man die dabei entstehenden Produkte anfänglich als gemischte Azoverbindungen aufgefasst, den Vorgang also durch die folgende Gleichung interpretiert:

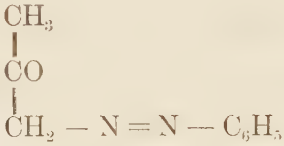
$$\begin{array}{l} -CO \\ \quad | \\ \quad CH - Na + Cl - N = N - C_6H_5 \\ \quad | \\ -CO \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} -CO \\ \quad | \\ \quad CH - N = N - C_6H_5 + NaCl \\ \quad | \\ -CO \end{array}$$

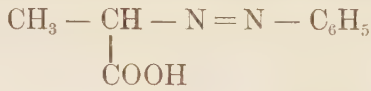
So hat V. Meyer den von ihm aus Natracetessigäther und Diazobenzolchlorid dargestellten Körper anfänglich als einen wirklichen Benzolazoacetessigäther



angesprochen, und ebenso hat man die daraus durch Ketonspaltung resultierende Substanz als ein wahres Benzolazoaceton

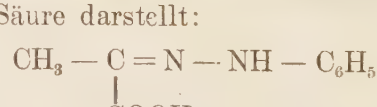


betrachtet. Das aus Natriummethylacetessigäther und Diazobenzolchlorid unter Abspaltung von Essigsäure sich bildende Produkt musste nach derselben Anschauung als eine Benzolazopropionsäure



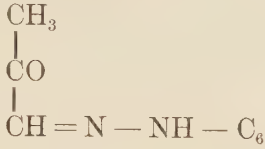
gelten.

Diese nächstliegende Auffassung ist später stark erschüttert, wenn nicht widerlegt worden durch die Arbeiten von Japp und Klingemann[1]) und die gleichzeitigen Untersuchungen von R. Meyer. Die genannten Forscher zeigten nämlich, dass sie vermeintliche Benzolazopropionsäure auch aus Phenylhydrazin und Brenztraubensäure erhalten werden kann und demnach das Phenylhydrazon der letztgenannten Säure darstellt:

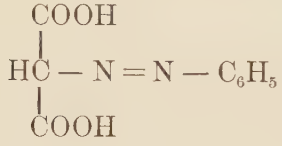


[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 190.

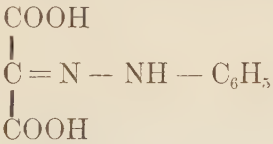
Von dem Benzolazoaceton wurde nachgewiesen, dass es das Phenylhydrazon des v. Pechmann-schen Brenztraubenaldehyds



ist. Die vermeintliche Benzolazomalonsäure



ist, wie R. Meyer[1]) feststellte, identisch mit dem Körper aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin und muss nach letzterer Bildungsweise als das Mesoxal-säurephenylhydrazon

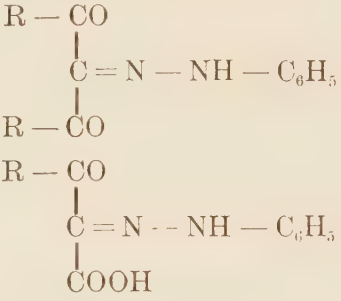


betrachtet werden.

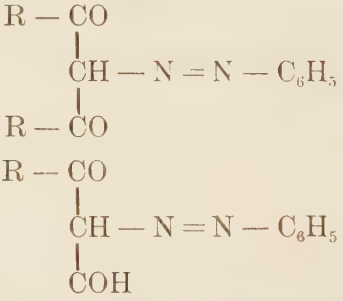
Auf Grund dieser Untersuchungen glaubte man alle die sogenannten gemischten (fettaromatischen) Azoverbindungen (mit Ausnahme der einfachsten, des Benzolazomethans) als Hydrazone ansprechen zu sollen. Gegen diese offenbar zu weit gehende Ver-allgemeinerung hatten sich zuerst Claisen und Beyer[2]) ausgesprochen. Die genannten Chemiker liessen Diazobenzolchlorid auf die Natriumsalze einiger 1 · 3-Diketone und 1 · 3-Ketoaldehyde ein-wirken und erhielten so Verbindungen, welche sich

[1]) Berichte XXI, 118.
[2]) Berichte XXI, 1699.

in ihrem Verhalten wieder mehr den eigentlichen Azoverbindungen näherten. Je nach der Auffassung, welche man diesen von Claisen und Beyer dargestellten Verbindungen zu Grunde legt, würden dieselben entweder als Hydrazone



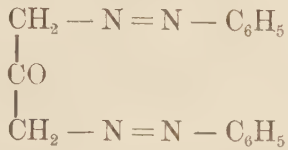
oder als Azoverbindungen



aufzufassen sein. Dass nun diese Körper die zweite Formel besitzen, also echte Azoverbindungen sind, ergiebt sich zunächst aus ihrer Löslichkeit in Alkalien; ferner aus ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin, womit sie sich zu Benzolazo-Phenylpyrazolen verbinden. Zu demselben Resultat, dass von den fett-aromatischen sog. Azoverbindungen nicht alle wirkliche Hydrazone sind, scheinen auch die Arbeiten von v. Pechmann[1]) und Bamberger[2]) zu führen.

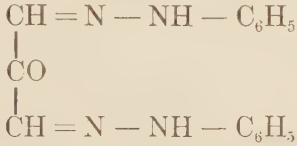
[1]) Berichte XXIV, 3255 und 3256.
[2]) Berichte XXIV, 2793 und 3260.

v. Pechmann liess Diazobenzolchlorid auf Acetessigsäure einwirken und erhielt unter Abspaltung von Kohlensäure einen Körper, welcher das Verhalten einer echten Azoverbindung und zwar eines symmetrischen Acetondisazobenzols

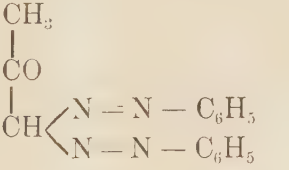


zeigt.

Eine isomere Substanz gewann Bamberger, indem er Acetessigsäure oder Aceton in stark alkalischer Lösung mit Diazobenzolchlorid behandelte. Bamberger betrachtet dieselbe als ein Bisphenylhydrazon des Mesoxalsäurealdehyds:

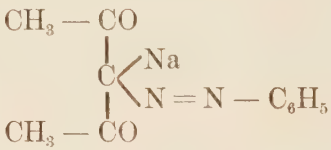


Es ist auffällig, dass in diesem Falle beide Isomere, das Hydrazon und die Azoverbindung, beständig sind und anscheinend auch gar keine Neigung besitzen, ineinander überzugehen. Bamberger giebt nicht an, auf welche Weise er die Konstitution in seiner Substanz festgestellt hat. Es ist daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass beide Verbindungen, sowohl die von v. Pechmann als auch die von Bamberger erhaltene, echte Azoverbindungen sind, aber in der Weise unterschieden, dass die eine symmetrisches, die andere unsymmetrisches Acetondisazobenzol ist:

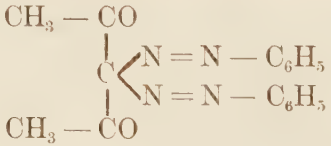


Eine Bestätigung dessen mag vielleicht in den folgenden Versuchen zu finden sein, welche, ursprünglich in anderer Absicht unternommen, eine Methode ergaben, die Bamberger'sche leicht und in beliebiger Menge zu bereiten.

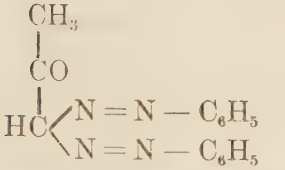
Die Versuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn Professor Claisen ausführte, sollten zunächst nur ein weiteres Argument dafür liefern, dass die Benzolazokörper aus den 1 · 3-Diketonen und den 1 · 3-Ketoaldehyden wirkliche Azoverbindungen sind. — Benzolazoacetylaceton ist nach Claisen und Beyer in Alkalien löslich. Wenn diese Lösung das Natriumsalz



enthält, so muss Diazobenzolchlorid darauf nochmals einwirken unter Bildung einer Disazoverbindung:

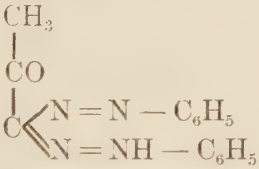


Bei meinen Versuchen ist es mir nun nicht möglich gewesen, dieses Disazoprodukt zu isolieren. Im Entstehungszustande erleidet es sofort Zersetzung unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung des Körpers, welchen Bamberger als Mesoxalaldehyd-Bisphenylhydrazon bezeichnet. Es ist leicht ersichtlich, dass diese Bildungsweise nicht zu Gunsten der Bamberger'schen Konstitutionsformel spricht; man sollte vielmehr die Substanz für ein unsymmetrisches Acetondisazobenzol halten:



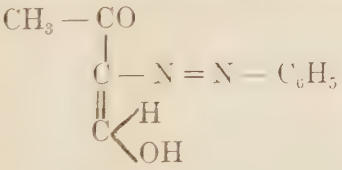
Denn wenn die Reaktion sich vollzieht unter Abspaltung von Essigsäure, so liegt es doch am nächsten anzunehmen, dass der neu eintretende Benzolazorest die Stelle der austretenden Acetylgruppe einnimmt.

Diskutierbar wäre ausserdem noch die Möglichkeit, dass das der Disazoverbindung isomere Benzolazophenylhydrazon des Acetons:



vorläge. Eine sichere Entscheidung dieser Frage habe ich leider nicht mehr herbeiführen können, da Herr Professor Bamberger nach Erscheinen einer vorläufigen Notiz [1]) über den betreffenden Gegenstand bat, dass man ihm das weitere Studium der Substanz und ihres chemischen Verhaltens überlassen möge.

Ganz entsprechende Resultate ergab die Einwirkung des Diazolbenzolchlorids auf das Natriumsalz des Benzolazoacetessigaldehyds. Letzterer wird nach den neuesten Publikationen von Claisen wohl als die Benzolazoverbindung des Oxymethylenacetons



[1]) Berichte XXV. 747.

zu betrachten sein. Alkalisalze, zum Beispiel ein gelbes Kalisalz, können leicht auch aus dieser Verbindung erhalten werden, indem man ihre ätherische Lösung mit alkoholischen Alkalien versetzt, wobei die Alkalisalze sich abscheiden. Die Einwirkung des Diazobenzolchlorids auf letztere erfolgt unter Abspaltung von Ameisensäure. Die Diazoverbindung konnte auch hier nicht isoliert werden, und es entstand wieder das Bamberger'sche Bisphenylhydrazon.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Diazolbenzolchlorid auf das Natriumsalz des Benzolazoacetyläthers.

Benzolazoacetylaceton wurde nach den Angaben von Claisen und Beyer bereitet, indem man ein Molekül Diazobenzolchloridlösung zu einem Gemenge von 10 gr. Acetylaceton (1 Mol.) und 100 ccm. Normalnatronlauge (1 Mol.) langsam und unter guter Kühlung zufliessen liess. Der Körper schied sich dabei als schöner, citronengelber Krystallbrei ab, der nach einiger Zeit abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Je 2 gr. davon (1 Mol.) wurden in einem Kolben mit 20 bis 25 ccm. absoluten Alkohols übergossen und in der Siedhitze gelöst. Hierauf kühlte man die Lösung ab, bis das Benzolazoacetylaceton gerade auszukrystallisieren begann und gab 9,8 ccm. (1 Mol.) Normalnatronlauge auf einmal zu. Die Flüssigkeit färbte sich dunkler rotgelb und erstarrte dann zu einem orangegelben Brei. Unter fernerem guten Kühlen und Schütteln fügte ich allmählich 1 Molekül Diazobenzolchloridlösung hinzu, wobei sich der Kolbeninhalt unter schwacher Gasentwickelung in einen dunkel bordeauxroten Brei verwandelte. Derselbe wurde nach kurzer Zeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann einer gründlichen Reinigung von unverändert gebliebenem Benzolazoacetylaceton unterworfen, indem er in einem Mörser mit zehn-

prozentiger Kalilauge verrieben, wieder abgesaugt und ausgewaschen wurde. Dieses Reinigungsverfahren musste 3 bis 4 mal wiederholt werden, bis die Masse vollkommen frei von der Monobenzolazoverbindung war. Der rote Brei wurde hierauf mit Wasser gewaschen und in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, woraus er in schönen, glänzenden Nädelchen auskrystallisierte und in seiner Farbe und dem violetten Reflex der Chromsäure ähnlich erschien.

Die getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 133 ° bis 134 °.

Ausbeute: 8 gr. Benzolazoacetylaceton gaben 2,1 gr. reine Substanz.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,1300 gr. Substanz gaben 24,7 ccm N. bei einer T. von 22 ° und 752 mm. Druck,

0,1460 gr. Substanz gaben 0,0722 gr. H_2O und 0,3631 gr. CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O$:		Gefunden:
C	67,68 %	67,81 %
H	5,26 %	5,49 %
N	21,04 %	21,28 %
O	6,02 %	
	100,00 %	

Die im Vorigen beschriebene Umsetzung vollzieht sich nach der empirischen Gleichung:

$$C_{11}H_{11}N_2O_2Na + Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + H_2O = NaCl + C_2H_4O_2 + C_{15}H_{14}N_4O.$$

Zu den Eigenschaften der Diazoverbindung mag noch bemerkt werden, dass dieselbe schwach saurer Natur ist. Löst man sie in Aether und giebt alkoholisches Kali hinzu, so fällt ein tief dunkelbraun rotes Kalisalz aus, das aber durch Zufügen von Wasser leicht dissoziiert wird.

II. Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Natriumsalz des Benzolazoacetessigaldehyds.

2 gr. Benzolazoacetessigaldehyd (1 Mol.) wurden in einem Kolben ebenfalls in absolutem Alkohl in der Siedhitze gelöst (25 ccm.). Die Lösung wurde abgekühlt und 1 Mol. Aetznatron = 10,5 ccm. Normalnatronlauge auf einmal zugegeben. Es traten dieselben Erscheinungen auf wie oben gesagt. Im Uebrigen wurde in derselben Weise, wie oben erwähnt, weiter verfahren, indem man in der Kälte 1 Molekül frisch bereiteter, verdünnter Diazochlorlösung langsam zufügte. Die Reinigung geschah gleichfalls in derselben Weise, jedoch genügte hierbei ein zweimaliges Behandeln mit zehnprozentiger Kalilauge vollkommen, da der Benzolazoacetessigaldehyd leichter in Kalilauge löslich ist, als das Benzolazoacetylaceton.

Die Substanz zeigte dieselben Eigenschaften wie die auf obige Weise dargestellte.

Der Schmelzpunkt lag bei 133° bis 134°, ebenso gaben die Analysen entsprechende Resultate:

0,1824 gr. Substanz gaben 33,8 ccm. N bei 19° und 755 mm. Druck,

0,0815 gr. Substanz gaben 0,0408 gr. H_2O und 0,2020 gr. CO_2,

0,0838 gr. Substanz gaben 0,0412 gr. H_2O und 0,2075 gr. CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O$:		Gefunden:	I	II
C	67,68 %		67,65;	67,54 %
H	5,26 %		5,65;	5,48 %
N	21,04 %		21,13	
O	6,02 %			
	100,00 %			

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. L. Claisen angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. L. Claisen meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, welche er mir dabei zu Teil werden liess.